

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-939

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
A 6 1 L 9/01			A 6 1 L 9/01	Z
B 0 1 J 21/06			B 0 1 J 21/06	M

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 5 頁)

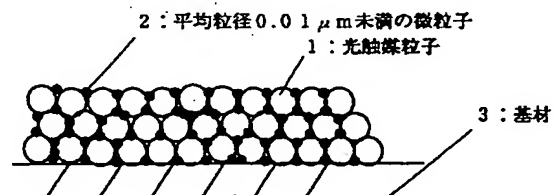
(21) 出願番号	特願平7-58327	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月9日	(72) 発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	渡部 俊也 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	則本 圭一郎 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 光触媒機能を有する部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 光触媒活性を維持しつつ、充分な膜強度を有する部材を提供すること。

【構成】 基材上に主として光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層には平均粒径0.01 μm 未満の微粒子が分散配合されているようにするか、若しくは基材上に主として平均粒径0.02 μm 以下の光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径0.01 μm 未満の微粒子が分散配合されている部材。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に主として光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が分散配合されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒機能を有する部材であって、前記粒子層には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が層全体に対して15重量%以上分散配合されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

【請求項3】 基材上に主として平均粒径0.02 μ m以下の光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が分散配合されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

【請求項4】 請求項3に記載の光触媒機能を有する部材であって、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が層全体に対して15重量%以上分散配合されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

【請求項5】 基材上に平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を配合した光触媒活性を有する粒子を塗布し、焼成することを特徴とする光触媒機能を有する部材の製造方法。

【請求項6】 基材上に光触媒活性を有する粒子を塗布後、平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を塗布し、焼成することを特徴とする光触媒機能を有する部材の製造方法。

【請求項7】 基材上に光触媒活性を有する粒子層を塗布し、焼成する工程を行った後、平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を塗布し、固定化することを特徴とする光触媒機能を有する部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タイル、ガラス

(鏡)、衛生陶器、建材あるいは樹脂板等の表面に、抗菌、防臭、防汚等の光触媒機能を有する層を形成した部材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】基材の表面に、抗菌性、防汚性および脱臭性等の機能を付加する方法として従来より基材表面にアナターゼ型酸化チタン等の光触媒活性を有する物質からなる薄膜を形成する方法が提案されている。

【0003】その1つの方法としてアナターゼ型酸化チタン粒子をバインダーに混練し、これを基材表面に塗布して熱処理する方法が知られている。

【0004】他の方法として、本出願人が特開平5-253544において開示した、居住空間の壁面、床面或いは天井面を構成する板状部材の表面にバインダー層を形成し、このバインダー層の表面にアナターゼ型酸化チタンを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダー

層から露出するように吹き付けて付着させ、次いで300℃以上900℃未満の範囲で加熱してバインダー層を溶融せしめた後、冷却してバインダー層を固化せしめるようにしたことを特徴とする脱臭機能を備えた板状部材の製造方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】アナターゼ型酸化チタン粒子をバインダーに混練し、これを基材表面に塗布して熱処理する方法では、光触媒の活性なサイトをバインダーが覆ってしまうため脱臭等の光触媒活性に基づく特性が充分でなかった。

【0006】また、特開平5-253544号の方法では、300℃以上900℃未満の範囲で製造すると脱臭機能以外にも、抗菌機能等の他の光触媒特性も良好であるが、特に酸化チタン粒子同士の固相焼結が生じない800℃未満では膜強度が弱く、耐摩耗性が充分でなかった。一方、固相焼結が充分に生じる900℃以上では、アナターゼ型酸化チタンが活性の低いルチル型酸化チタンに相転移してしまい、充分な光触媒活性が得られなかった。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、光触媒活性を維持しつつ、充分な膜強度を有する部材を提供することを目的とした。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、上記課題を解決すべく、基材上に主として光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が分散配合されているようにした。若しくは基材上に主として平均粒径0.02 μ m以下の光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が分散配合されているようにした。

【0009】ここで基材の材質は、セラミック、陶磁器材料、金属、ガラス、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂あるいはそれらの複合物等基本的に何でもよい。基材の形状も基本的にどのようなものでもよく、例えば、タイル、壁材、床材等の板状物や棒状物、球状物、円柱状物、円筒状物、角柱状物、中空の角柱状物などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴槽、流し台等およびその付属品などの複雑形状のものでも構わない。

【0010】光触媒活性を有する粒子層とは、主として光触媒活性を有する粒子からなる層という意味である。したがってこの層中に光触媒活性を有する粒子以外の物質が少量含まれていても構わない。このような物質としては、例えば銀、銅、白金、パラジウム、金、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、酸化第一銅等の電子捕捉効果を有する物質が挙げられる。これら電子捕捉効果を有する物質が含まれると光触媒活性はより向上する。

【0011】光触媒活性を有する粒子とは、抗菌機能、脱臭機能等の光触媒機能を発揮するのに充分なバンド・

キャップを有する半導体粒子のことである。光触媒粒子が抗菌性を有する理由としては所定以上の電圧が印加されることにより感電死するという説（特公平4-29393号）もあるが、一般には脱臭機能と同様に、光照射時に生じる活性酸素のためと考えられている。活性酸素を生成するためには、半導体の伝導帯の位置がバンド・モデルで表すとき水素発生電位より上方にあり、かつ価電子帯の上端が酸素発生電位より下方にあることを要する。この条件を満たす半導体には、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、炭化ケイ素、リン化ガリウム、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、三硫化モリブデン等がある。また微粒化すると伝導帯の位置は上方に移動するので、1~10nm程度の微粒子ならば、酸化スズ、三酸化タングステン、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス等も活性酸素を生成しうる可能性がある。このうち化学的に安定で、安価に活性の高い微粒子を得ることができることから、アナターゼ型酸化チタンが特に好ましい。

【0012】また、光触媒活性を有する粒子からなる層の最表層部とは、電子顕微鏡にて観察しうる基材の最表面部分を示す。図1に実施例の1つを示す。主として光触媒活性を有する粒子からなる層は、光触媒活性を有する粒子1と平均粒径0.01 μ m未満の微粒子2よりなる。微粒子2は平均粒径0.01 μ m未満の超微粒子により構成されるため、大きな表面エネルギー及び曲面エネルギーを有する。したがって粒子1同士は微粒子2の有するこれらポテンシャル・エネルギーにより互いに結合されている。若しくは光触媒活性を有する粒子同士の不十分なネック結合を補完している。ここで微粒子2は光触媒活性を有する物質により構成されているとさらに好ましい。また微粒子2は図1に示すように光触媒活性を有する粒子層全体にわたり均一に分散して存在しているより好ましい。

【0013】図2のように微粒子2が最表層部にしか存在しない場合には、他の方法で光触媒活性を有する粒子層内部の粒子同士の結合を補償する必要がある。その方法としては光触媒活性を有する粒子層内部の粒子の平均粒径を0.02 μ m以下にしてもよい。ここで最表層部で平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が必要なのにに対し、粒子層内部の粒子の平均粒径が0.02 μ m以下程度で充分なのは、摩耗は最表層から生じること、及び最表層部に加わる剪断力の伝達が内部では緩和されるためと解する。また他の方法としては焼成温度を800℃程度まで高めてネック部結合を形成しておいてもよい。但し、この方法は焼成後に平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を添加する場合に限られる。800℃以上にすると微粒子も粒成長してしまうからである。

【0014】また、図1、2においては、基材と光触媒活性を有する粒子層との間も、上記ポテンシャル・エネルギーにより結合がなされていると考えられる。この部

分においても摩耗は最表層から生じること、及び最表層部に加わる剪断力の伝達が内部では緩和されるためにその程度の結合で基本的に充分である。また、該光触媒活性を有する部材において、基材と光触媒活性を有する粒子層との間に糊剤、無機ガラス質材料等のバインダーを介してもよい。基材との結合性がより向上するからである。

【0015】

【作用】光触媒活性を有する粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が分散配合されているようにすることにより、最表層部の充填率を向上させ、かつ光触媒同士は平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を介して互いにポテンシャル・エネルギーにより結合されるようになるので、全体的な膜強度が高められ、充分な耐摩耗性を発揮させることが可能となる。

【0016】

【実施例】次に、上記光触媒活性を有する部材の製造方法について説明する。その方法は、例えば、基材上に平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が配合された光触媒活性を有する粒子を塗布し、焼成する方法や、基材上に光触媒活性を有する粒子層を塗布後、平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を塗布し焼成する方法や、基材上に光触媒活性を有する粒子層を塗布し、焼成する工程を行った後、平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を塗布し、固定化する方法により行う。

【0017】まず基材上に平均粒径0.01 μ m未満の微粒子が配合された光触媒活性を有する粒子を塗布し、焼成する方法について説明する。この方法においてはまず光触媒活性を有する粒子に平均粒径0.01 μ m未満の微粒子を混合する。ここで、最終的に得られる部材の気孔率は小さいほうがよく、そのため該混合物を塗布した状態であるべく大きな充填率を有するようにする方がよい。そのためには平均粒径0.01 μ m未満の微粒子と、それよりも大きい粒子を配合するほうがよい。ただし、基材との密着性を考慮すると前記大きい粒子は少なくとも塗布時には0.02 μ m以下であるほうがよい。前記大きい粒子は平均粒径0.01 μ m未満の微粒子の2倍以上だと粒度配合による効果が顕著に現れるので好ましい。また平均粒径0.01 μ m未満の微粒子は、光触媒活性を有する物質からなるのが好ましい。

【0018】基材上に光触媒活性を有する粒子層を形成する方法は、上記配合物を基材に塗布することにより行う。この場合、上記配合物をゾル懸濁液として塗布すると、均一に塗布しやすく、粒径も制御しやすいことから好ましい。またその塗布方法は、使用する溶液の量が少なくすむこと、膜厚を制御しやすいことからスプレー・コーティング法が好ましい。

【0019】平均粒径0.01 μ m未満の粒子を残留させつつ、基材へ固定化する方法は、塗布した粒子が顕著に粒成長しない程度の低温で熱処理すること、好ましく

は800℃未満で熱処理することにより行う。

【0020】次に、基材上に光触媒活性を有する粒子層を塗布後、平均粒径0.01μm未満の微粒子を塗布し焼成する方法について説明する。基材上に光触媒活性を有する粒子層を塗布する方法は、光触媒活性を有するゾル懸濁液を塗布するのが均一に塗布しやすく、粒径も制御しやすいことから好ましい。また光触媒活性を有するゾルの平均粒径は0.02μm以下であるほうが基材との密着性の観点から好ましい。またその塗布方法は、使用する溶液の量が少なくすむこと、膜厚を制御しやすいことからスプレー・コーティング法が好ましい。

【0021】その後、平均粒径0.01μm未満の微粒子を塗布する前に前記塗布物を乾燥させてもよい。そうすることにより平均粒径0.01μm未満の微粒子が、光触媒活性を有する粒子の間隙に入り込みやすくなる。

【0022】平均粒径0.01μm未満の微粒子を塗布する方法も、平均粒径0.01μm未満の微粒子のゾル懸濁液を塗布するのが均一に塗布しやすく、粒径も制御しやすいことから好ましい。平均粒径0.01μm未満の微粒子は、光触媒活性を有する物質からなるのが好ましい。

【0023】その後焼成することにより、基材に対する密着性を向上することができる。その温度は塗布した微粒子が顕著に粒成長しない程度の低温で熱処理すること、好ましくは800℃未満で熱処理することにより行う。

【0024】(実施例1)平均粒径0.01μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液に平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液を所定量混合し、15cm角のタイル基板にスプレー・コーティング法により塗布後、750℃で焼成した。このとき平均粒径0.004μmの酸化チタンゾル無添加の場合の酸化チタンゾルの平均粒径は0.04μmであった。得られた試料について、耐摩耗性、防臭特性および抗菌特性を評価した。

【0025】耐摩耗性は、プラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。評価指標を下記に示す。

◎：40回往復に対して変化なし

○：10回以上40回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン層が剥離

△：5回以上10回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン層が剥離

×：5回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン層が剥離

【0026】防臭特性はR30(L)を測定することにより評価した。R30(L)とは照射後の除去率のことで、具体的には11Lのガラス容器内に試料の光触媒活性を有する粒子層を形成した面を光源(FLB蛍光灯4W)から8cmの距離に配置し、メチルメルカプタンガスを初期濃度3ppmとなるように容器内に注入し、

30分間光照射したときの濃度変化を測定することで得られる。

【0027】抗菌特性は、大腸菌(*Escherichia coli* W3110株)を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した部材の光触媒活性を有する粒子層を形成した面に、菌液0.15ml(10000~50000CFU)を滴下したガラス板(100×100)を密着させ試料とした。白色灯(3500ルクス)を30分間照射後、照射した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価指標を下記に示す。

+++：大腸菌の生存率10%未満

++：大腸菌の生存率10%以上30%未満

+:大腸菌の生存率30%以上70%未満

-：大腸菌の生存率70%以上

【0028】その結果、防臭特性については平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量がいずれであっても90%以上と良好な結果を示した。また抗菌特性についても平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量がいずれであっても+++と良好な結果を示した。耐摩耗性については平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量により変化が認められ、10重量%以下では×であったのが、15重量%以上では◎となった。

【0029】(実施例2)15cm角のタイル基板に平均粒径0.01μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により塗布して乾燥した後、平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により所定量塗布し、750℃で焼成した。このとき平均粒径0.004μmの酸化チタンゾル無添加の場合の酸化チタンゾルの平均粒径は0.04μmであった。得られた試料について、耐摩耗性、防臭特性および抗菌特性を評価した。

【0030】その結果、防臭特性については平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量がいずれであっても90%以上と良好な結果を示した。また抗菌特性についても平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量がいずれであっても+++と良好な結果を示した。耐摩耗性については平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルの量により変化が認められ、10重量%以下では×であったのが、15重量%以上では◎となった。

【0031】(実施例3)15cm角のタイル基板に平均粒径0.01μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により塗布後、850℃で焼成した。このときの酸化チタンの結晶型はアナターゼ型であり、その平均粒径は0.1μmで、粒子間にはネック部が観察された。その後平均粒径0.004μmの酸化チタンゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により所定量塗布し、110℃で焼成して固定化して試料を得た。得られた試料につい

て、耐摩耗性、防臭特性および抗菌特性を評価した。

【0032】その結果、防臭特性については、平均粒径 $0.004\mu\text{m}$ の酸化チタンゾルの量がいずれであっても80%以上と良好な結果を示した。また、抗菌特性についても平均粒径 $0.004\mu\text{m}$ の酸化チタンゾルの量がいずれであっても++~++++と良好な結果を示した。耐摩耗性については平均粒径 $0.004\mu\text{m}$ の酸化チタンゾルの量により変化が認められ、10重量%以下では○であったのが、15重量%以上では◎となった。

【0033】

【発明の効果】基材上に主として光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 未満の微粒子が分散配合されているようにする

か、若しくは基材上に主として平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ 以下の光触媒活性を有する粒子からなる層が形成され、前記粒子層の少なくとも最表層部には平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 未満の微粒子が分散配合されているようにすることにより、光触媒活性を維持しつつ、充分な膜強度が得られる。

【図面の簡単な説明】

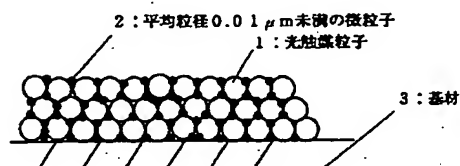
【図1】 本発明の実施例を示す図。

【図2】 本発明の別の実施例を示す図。

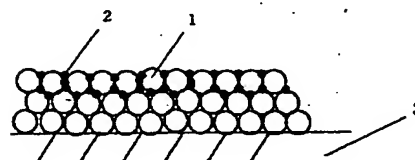
【符号の説明】

1…光触媒粒子、2…平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 未満の微粒子、3…基材

【図1】



【図2】



CLAIMS

[Claim 1] The member which the layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity is formed on a base material, and has the photocatalyst function characterized by carrying out distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers in said particle layer.

[Claim 2] The member which is a member which has a photocatalyst function according to claim 1, and has the photocatalyst function characterized by carrying out distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers 15% of the weight or more to the whole layer in said particle layer.

[Claim 3] The member which has the photocatalyst function which the layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity with a mean particle diameter of 0.02 micrometers or less is formed on a base material, and is characterized by the thing of said particle layer done at the maximum surface section for the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers at least.

[Claim 4] The member which has the photocatalyst function which is the member which has a photocatalyst function according to claim 3, and is characterized by the thing of said particle layer done 15% of the weight or more to the whole layer at the maximum surface section for the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers at least.

[Claim 5] The manufacture approach of a member of having the photocatalyst function characterized by applying and calcinating the particle which has the photocatalyst activity which blended the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers on the base material.

[Claim 6] The manufacture approach of a member of having the photocatalyst function characterized by applying and calcinating a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers after applying the particle which has photocatalyst activity on a base material.

[Claim 7] The manufacture approach of a member of having the photocatalyst function characterized by applying and fixing a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers after applying the particle layer which has photocatalyst activity on a base material and performing the process to calcinate.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the member in which the layer which has photocatalyst functions, such as antibacterial, deodorization, and antifouling, was formed on front faces, such as a tile, glass (mirror), a sanitary ware, building materials, or a resin plate, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The approach of forming in a base material front face conventionally the thin film which consists of matter which has photocatalyst activity, such as anatase mold titanium oxide, on the surface of a base material as an approach of adding functions, such as antibacterial, antifouling property, and deodorization nature, is proposed.

[0003] An anatase mold titanium oxide particle is kneaded to a binder as the one approach, and the approach of applying this to a base material front face, and heat-treating it is learned.

[0004] As other approaches, these people indicated in JP,5-253544,A. A binder layer is formed in the front face of the plate-like part material which constitutes the wall surface, floor line, or head-lining side of habitation space. It is made to spray and adhere so that that part may expose to the front face of this binder layer the photocatalyst impalpable powder which makes anatase mold titanium oxide a subject from a binder layer. Subsequently, after heating in [300 degrees-C or more] less than 900 degrees C and making a binder layer fuse, there is the manufacture approach of the plate-like part material equipped with the deodorization function characterized by cooling and making it make a binder layer solidify.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The approach of kneading an anatase mold titanium oxide particle to a binder, and applying this to a base material front face, and heat-treating it was not enough as the property based on photocatalyst activity, such as deodorization, in order that a binder might cover a site [activity / photocatalyst].

[0006] Moreover, although other photocatalyst properties, such as an antibacterial function, were good besides the deodorization function when manufactured by the approach of JP,5-253544,A in [300 degrees-C or more] less than 900 degrees C, film reinforcement was weak and especially less than 800 degrees C of abrasion resistance that solid phase sintering of titanium oxide particles does not produce were not enough. On the other hand, above 900 degrees C which solid phase sintering fully produces, anatase mold titanium oxide carried out phase transition to the rutile type titanium dioxide with low activity, and sufficient photocatalyst activity was not acquired.

[0007] It aimed at offering the member which has sufficient film reinforcement, this invention having been made in view of the above situation, and maintaining photocatalyst activity.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this invention, the layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity is formed on a base material that the above-mentioned technical problem should be solved, and the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers was made to be carried out at said particle layer. Or the layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity with a mean particle diameter of 0.02 micrometers or less was formed on the base material, and even if there

were few said particle layers, the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers was made to be carried out at the maximum surface section.

[0009] A ceramic, a pottery ingredient, a metal, glass, thermosetting resin, thermoplastics, or those composites of the quality of the material of a base material are fundamentally good anything here. What kind of thing is fundamentally sufficient also as the configuration of a base material, for example, the thing of the complicated configuration of the accessory etc. is also available for the thing of the simple configuration of a tabular objects and cylindrical objects, spherical object, cylindrical object, cylindrical object, and prismatic form object, a prismatic form object in the air, etc. or a sanitary ware, a washstand, an organ bath, a sink, etc. [, such as a tile, a wallplate, and flooring,]

[0010] The particle layer which has photocatalyst activity is the semantics of the layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity. Therefore, any matter other than the particle which has photocatalyst activity in this layer does not care about little ** rare ***** , either. As such matter, the matter which has the electron capture effectiveness, such as silver, copper, platinum, palladium, gold, iron, nickel, cobalt, zinc, and a cuprous oxide, for example is mentioned. If the matter which has these electron capture effectiveness is contained, photocatalyst activity will improve more.

[0011] The particle which has photocatalyst activity is a semi-conductor particle which has sufficient band cap to demonstrate photocatalyst functions, such as an antibacterial function and a deodorization function. Although there is also an opinion (JP,4-29393,B) of carrying out an electrocution by impressing the electrical potential difference more than predetermined as a reason a photocatalyst particle has antibacterial, generally it thinks like the deodorization function for the active oxygen produced at the time of an optical exposure. In order to generate active oxygen, it requires that it is more nearly up than hydrogen generating potential when the location of the conduction band of a semi-conductor expresses with a band scheme, and there is upper limit of a valence band caudad from oxygen evolution potential. There are titanium oxide, strontium titanate, a zinc oxide, silicon carbide, gallium phosphide, a cadmium sulfide, a cadmium selenide, 3 molybdenum sulfides, etc. in the semi-conductor which fulfills this condition. Moreover, since the location of a conduction band will be moved up if it atomizes, if it is an about 1-10nm particle, the tin oxide, a tungstic trioxide, ferric oxide, bismuth(III) oxide, etc. can generate active oxygen. Among these, it is chemically stable, and since a particle with cheaply high activity can be obtained, especially anatase mold titanium oxide is desirable.

[0012] Moreover, the maximum surface part of the base material which can be observed with an electron microscope as the maximum surface section of the layer which consists of a particle which has photocatalyst activity is shown. One of the examples is shown in drawing 1 . The layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity consists of the particle 1 and the particle 2 with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers which have photocatalyst activity. Since a particle 2 is constituted by the ultrafine particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers, it has big surface energy and curved-surface energy. Therefore, particle 1 comrades are mutually combined by these potential energy that a particle 2 has. Or neck association with the insufficient particles which have photocatalyst activity is complemented. When the particle 2 is constituted by the matter which has photocatalyst activity, it is still more desirable here. Moreover, as shown in drawing 1 , when the particle 2 distributes and exists in homogeneity over the whole particle layer which has photocatalyst activity, it is more desirable.

[0013] When a particle 2 exists only in the maximum surface section like drawing 2 , it is necessary to compensate with other approaches association of the particles inside the particle layer which

has photocatalyst activity. It is good as for 0.02 micrometers or less in the mean particle diameter of the particle inside the particle layer which has photocatalyst activity as the approach. Wear understands thing with the mean particle diameter of the particle inside a particle layer sufficient with 0.02-micrometer or less extent because being generated from the maximum surface and transfer of the shearing force which joins the maximum surface section are eased inside to the thing whose particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is the need in the maximum surface section here. Moreover, as other approaches, burning temperature may be raised to about 800 degrees C, and neck section association may be formed. However, this approach is restricted when adding a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers after baking. It is because a particle will also carry out grain growth if it is made 800 degrees C or more.

[0014] Moreover, in drawing 1 and 2, between a base material and the particle layers which have photocatalyst activity is considered that association is made by the above-mentioned potential energy. Since transfer of the shearing force which joins producing wear from the maximum surface and the maximum surface section is eased inside also in this part, association to that extent is fundamentally enough. Moreover, in the member which has this photocatalyst activity, binders, such as a cover coat and an inorganic vitreous material, may be minded between a base material and the particle layer which has photocatalyst activity. It is because affinity with a base material improves more.

[0015]

[Function] Since the filling factor of the maximum surface section is raised and photocatalysts come to be mutually combined by potential energy through a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers by [of the particle layer which has photocatalyst activity] the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers being made to be carried out at least at the maximum surface section, overall film reinforcement is raised and it becomes possible to demonstrate sufficient abrasion resistance.

[0016]

[Example] Next, the manufacture approach of a member of having the above-mentioned photocatalyst activity is explained. The approach applies the particle which has the photocatalyst activity by which the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers was blended for example, on the base material. The approach of calcinating, and the method of applying and calcinating a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers after applying the particle layer which has photocatalyst activity on a base material, After applying the particle layer which has photocatalyst activity on a base material and performing the process to calcinate, a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is applied, and is performed by the approach of fixing.

[0017] The particle which has the photocatalyst activity by which the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers was first blended on the base material is applied, and how to calcinate is explained. A particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is mixed to the particle which has photocatalyst activity first in this approach. It is better to make it have as big a filling factor as possible, where the smaller one of the porosity of the member finally obtained was good here, therefore this mixture is applied. It is better to blend a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers and a larger particle than it for that purpose. However, it is better for said large particle to be 0.02 micrometers or less at the time of spreading at least, if adhesion with a base material is taken into consideration. Since the effectiveness by particle size blending shows up notably in case of twice [more than] the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers, said large particle is desirable. Moreover, as for a

particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers, consisting of matter which has photocatalyst activity is desirable.

[0018] The approach of forming the particle layer which has photocatalyst activity on a base material is performed by applying the above-mentioned compound to a base material. In this case, when the above-mentioned compound is applied as sol suspension, it is desirable from being easy to apply to homogeneity and being easy to control particle size. Moreover, since the method of application tends to control that there are few amounts of the solution to be used and they end, and thickness, its spray coating method is desirable.

[0019] The approach of fixing to a base material is performed heat-treating at the low temperature which is extent in which the applied particle does not carry out grain growth notably, and by heat-treating at less than 800 degrees C preferably, making a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers remain.

[0020] Next, how to apply and calcinate a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is explained after applying the particle layer which has photocatalyst activity on a base material. The approach of applying the particle layer which has photocatalyst activity on a base material is desirable from being easy to apply applying the sol suspension which has photocatalyst activity to homogeneity, and tending to control particle size. Moreover, it is more desirable from a viewpoint of adhesion with a base material for the mean particle diameter of the sol which has photocatalyst activity to be 0.02 micrometers or less. Moreover, since the method of application tends to control that there are few amounts of the solution to be used and they end, and thickness, its spray coating method is desirable.

[0021] Then, before applying a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers, said spreading object may be dried. A particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers becomes easy to enter the gap of the particle which has photocatalyst activity by doing so.

[0022] The approach of applying a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is also desirable from being easy to apply applying the sol suspension of a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers to homogeneity, and tending to control particle size. As for a particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers, consisting of matter which has photocatalyst activity is desirable.

[0023] The adhesion over a base material can be improved by calcinating after that. The temperature is performed heat-treating at the low temperature which is extent in which the applied particle does not carry out grain growth notably, and by heat-treating at less than 800 degrees C preferably.

[0024] (Example 1) Specified quantity mixing of the ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was carried out at the ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.01 micrometers of mean diameters, and it calcinated at 750 degrees C after spreading with the spray coating method to the tile substrate of 15cm angle. At this time, the mean diameter of the titanium oxide sol in titanium oxide sol additive-free [of 0.004 micrometers of mean diameters] was 0.04 micrometers. About the obtained sample, abrasion resistance, the deodorization property, and the antibacterial property were evaluated.

[0025] Abrasion resistance performed sliding wear which used the plastics rubber, and compared and evaluated change of an appearance. An evaluation index is shown below.

O with no change to :40 times round trip – sliding below more than O:10 time 40 time – a blemish -
- entering – a titanium oxide layer – sliding below more than exfoliation **:5 time 10 time – a
blemish – entering – a titanium oxide layer – sliding below exfoliation x:5 time – a blemish –

entering – a titanium oxide layer – exfoliation [0026] The deodorization property was evaluated by measuring R30 (L). R30 (L) be an elimination factor after an optical exposure, the field which specifically formed the particle layer which have the photocatalyst activity of a sample in the glassware of 11L be arrange in distance of 8cm from the light source (BLB fluorescent lamp 4W), and it pour in into a container and be obtain by measure the concentration change when carry out an optical exposure for 30 minutes so that it may become the initial concentration of 3 ppm about methyl mercaptan gas.

[0027] The antibacterial property was examined using *Escherichia coli* (*Escherichia coli* W3110 share). The glass plate (100x100) which trickled 0.15ml (10000-50000CFU) of fungus liquid was stuck to the field in which the particle layer which has the photocatalyst activity of the member beforehand sterilized by ethanol 70% was formed, and it considered as the sample. The fungus liquid of the sample which irradiated the white LGT (3500 luxs) after the exposure for 30 minutes was wiped with sterile absorbent gauze, it collected to 10ml of physiological salines, the survival rate of a bacillus was searched for, and it considered as the index of evaluation. An evaluation index is shown below.

+ ++ : 10% [of below survival rates] ++ of *Escherichia coli* : Below 10% or more survival rate [of *Escherichia coli* / 30%] + : Less than 70% of 30% or more survival rates of *Escherichia coli* - : 70% or more of survival rates of *Escherichia coli* [0028] Consequently, about the deodorization property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be 90% or more. Moreover, also about the antibacterial property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be +++. About abrasion resistance, change was accepted with the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters, and it became O at 15 % of the weight or more that it was x at 10 or less % of the weight.

[0029] (Example 2) After applying the ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.01 micrometers of mean diameters to the tile substrate of 15cm angle with the spray coating method and drying, specified quantity spreading of the ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was carried out with the spray coating method, and it calcinated at 750 degrees C. At this time, the mean diameter of the titanium oxide sol in titanium oxide sol additive-free [of 0.004 micrometers of mean diameters] was 0.04 micrometers. About the obtained sample, abrasion resistance, the deodorization property, and the antibacterial property were evaluated.

[0030] Consequently, about the deodorization property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be 90% or more. Moreover, also about the antibacterial property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be +++. About abrasion resistance, change was accepted with the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters, and it became O at 15 % of the weight or more that it was x at 10 or less % of the weight.

[0031] (Example 3) The ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.01 micrometers of mean diameters was calcinated at 850 degrees C after spreading with the spray coating method to the tile substrate of 15cm angle. The crystal mold of the titanium oxide at this time was an anatase mold, that mean particle diameter is 0.1 micrometers, and the neck section was observed between particles. Specified quantity spreading of the ammonia amalgam-decomposition mold suspension of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was carried out with the spray coating method after that, it calcinated and fixed at 11.0 degree C, and the sample was obtained. About the obtained sample, abrasion resistance, the deodorization

property, and the antibacterial property were evaluated.

[0032] Consequently, about the deodorization property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be 80% or more. Moreover, also about the antibacterial property, even if the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters was any, the good result was indicated to be ++ - +++. About abrasion resistance, change was accepted with the amount of the titanium oxide sol of 0.004 micrometers of mean diameters, and it became O at 15 % of the weight or more that it was O at 10 or less % of the weight.

[0033]

[Effect of the Invention] The layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity is formed on a base material, and in said particle layer [whether the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers is made to be carried out, and] The layer which consists of a particle which mainly has photocatalyst activity with a mean particle diameter of 0.02 micrometers or less is formed on a base material. Or by [of said particle layer] the distributed combination of the particle with a mean particle diameter of less than 0.01 micrometers being made to be carried out at least at the maximum surface section Sufficient film reinforcement is obtained maintaining photocatalyst activity.